



TITLE:

除蟲菊の有効成分定量に関する研究(第11報). 蚊取線香燻煙中の Pyrethrin 含有量に就て

AUTHOR(S):

若園, 潔; 平岡, 敬造; 武居, 三吉

CITATION:

若園, 潔 ...[et al]. 除蟲菊の有効成分定量に関する研究(第11報). 蚊取線香燻煙中の Pyrethrin 含有量に就て. 化学研究所講演集 1944, 13: 39-48

ISSUE DATE:

1944-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73749>

RIGHT:

除蟲菊の有効成分定量に關する研究（第 11 報）

蚊取線香燻煙中の Pyrethrin 含有量に就て

若	園	潔
平	岡	敬
武	居	三
		吉

除蟲菊の有効成分 Pyrethrin が溫血動物に對して殆んど無害な揮發性殺蟲成分である事は既に古くから知られてゐる⁽¹⁻²⁾。此の除蟲菊を主體とする製品である蚊取線香の殺蟲效果も亦 Pyrethrin の殺蟲力に期待して居る事は勿論である。換言すれば Pyrethrin 含量の低い蚊取線香は效果薄く、市場で效果大なりと好評を博して居る蚊取線香の Pyrethrin 含量は高いのが一般である。併し蚊取線香の燻煙其物の殺蟲成分に就いては從來何等の研究結果も發表されてゐない。唯除蟲菊乾花の乾溜又は燻焼に依つて生ずる成分に關しては、例へば古くは山本亮氏⁽³⁾は除蟲菊乾溜生成物から、Aldehyd 類 (Acetaldehyd, Propionaldehyd), 酸類 (Essigsäure, Propionsäure), 鹽基類 (Butylamin, Amylamin, Trimethylamin, Pyridin) 等を確認し、此等の内、鹽基類が最も強い殺蟲效果を示すが、期待すべき殺蟲力は示さなかつたと報告されてゐる。又最近長瀬誠氏⁽⁴⁾は除蟲菊の粗粉を燃焼管に充填して吸引燃焼し、發生する煙を検索の結果アルカリ可溶物として Phenol, o-Cresol, Buttersäure, iso-Valeriansäure, Acetaldehyd, Butyraldehyd, iso-Valeraldehyd 等を又た中性物質として Benzyläthyläther, Acetophenon, Acetessigsäureäthylester, Heptacosan 等を確認してゐるが Pyrethrin の存在は認めて居ない⁽⁵⁾。之等兩氏の研究結果では、Pyrethrin と不離の關係にある様な物質は全然確認されて居らず、従つて若しも蚊取線香の場合も同様であるとすれば、實際と全く矛盾する事になる。

余等は第 9 報⁽¹²⁾に於て除蟲菊エキス中の Pyrethrin が加熱に依つて相當量變質する事實を述べた。蚊取線香燻焼の場合、高溫度を Pyrethrin に與へる事は、其の變質も當然考へられる處であるが、燃焼點の溫度では勿論 Pyrethrin は加熱分解せられるとしても、燃焼點から少しく隔つた場所では Pyrethrin の揮發に適當な溫度があり、此の位置に於ては他の揮發成分と共に Pyrethrin の或部分は變化する事なしに揮發し、殘る幾何かは燃焼せられて其の分解物となつて煙と共に揮發し去ると考へる事が出来る。余等は以上の觀點から蚊取線香燻煙中には

必ず Pyrethrin が存在して之が主たる殺蟲力を示すのであると考へて先づ Pyrethrin を追求する事とした。即ち蚊取線香の一定量を出来るだけ自然に近い状態で徐々に燃焼し、其の煙を靜かに漏洩損失せぬ様に吸引し、中間に冷却管 6 個を連結し、冷却管の外側は氷と食鹽で充分冷却して此處に Pyrethrin が凝集附着する様に試みた。附着した樹脂狀物質をエーテルとアルカリで洗ひ取り、其の中から中性物質のみを集め、此のものを比色法⁽⁶⁻⁹⁾及び容量法⁽¹⁰⁾に依つて検討した處、Pyrethrin 類似の定量値を與へる事を知つた。即ち斯くして得た中性物質中には Pyrethrin として容量法では原料線香中の約 1/15~1/20 が確認され、Pyrethrin-I と -II との割合も大略 1:1.2~1:1.4 位で原料中の割合と平行してゐる。然るに比色法では容量法の數値の約 3~4 倍となり著しく高い。此の結果は余等も實驗する前から豫期してゐた處であるが、此の様に植物成分が燃焼される時は、中性の還元力を持つた物質、換言すれば、Pyrethrin 定量法に於ける比色法に感ずる物質が多量に出来るのは當然である。従つて此の場合は容量法の數値が實際に近い値と言はねばならない。然し、容量法と雖も蚊取線香の燻煙中に菊酸類以外の揮發性と不揮發性の酸のエステルが含有されるとすれば、之等も亦 Pyrethrin-I 及び -II として表はされる事になる。そこで余等は數多く容量法を行つた滴定廢液中の第一菊酸及び第二菊酸を確認するために次の實驗を行つた。即ち蒸溜精製を行つた第一菊酸相當物質を酸アエリッド(融點 100~101°)及び酸アミド(融點 131°)に導き、別に純粹な第一菊酸⁽¹⁰⁾から得たものと混融して見た處、融點降下を示さなかつた。又 Staudinger 及び Ruzicka 兩氏⁽⁷⁾が第一菊酸の Ozon 酸化を行つて Caron 酸及び Aceton を得てゐる事を想起して、此の方法に依つても兩物質を得る事が出来た。又此の場合、Ozon 酸化の代りに過マンガン酸加量で酸化を行つても同様に Caron 酸を得る事を新たに知つた。一方第二菊酸に於ても精製再結を行ひ融點 164°の物質を得て別に得た純粹の第二菊酸⁽¹⁰⁾と混融して全然同一物質である事が明かになつた。

以上の實驗結果から考へて、蚊取線香の煙の中には第一菊酸と第二菊酸のエステルが存在して居つた事は確認されたが、此のエステルが果して Pyrethrin-I 及び -II であつたか否かは決定された事にはならない。然し少くも今日迄の多くの研究結果からして除蟲菊中には兩菊酸のエステルは Pyrethrin-I 及び -II 以外には無いと言ふ事になつてゐるので、余等は蚊取線香の煙の中には、Pyrethrin-I 及び -II が少い乍らも極めて微細な粒子として分散して居るものと言つて差支へ無いと思ふ。而して此の燻煙中に存在する Pyrethrin の形態こそは、凡そ Pyrethrin の効果を最大限に發揮し得るものであると言へる。従つて元の線香中に含有されて居る Pyrethrin の量に較べれば極めて少量の Pyrethrin しか燻煙中に發散しないので、一方から見れば大變不經濟な消費方法にも見えるが、上記の様な有效形態と言ふ點を併せ考へれば必ずしもさ

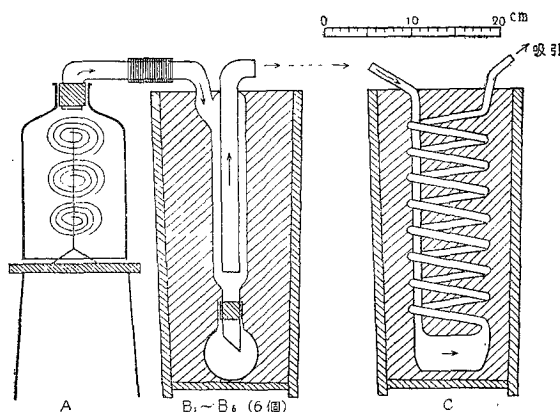
う簡単に結論する事は出来ない。

實 驗

1. 蚊取線香の燻焼法

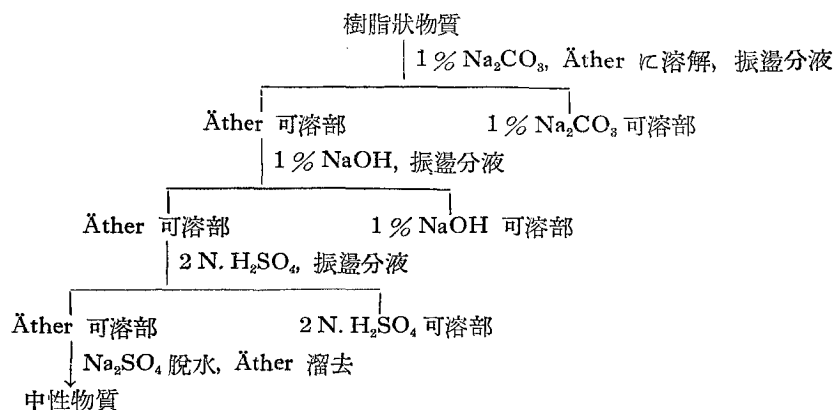
第 1 圖の如き装置を使用して一度に 3 卷(約 38 g) 宛の蚊取線香を燻焼し、9 卷(約 110 g) 或は 12 卷(約 150 g) を以つて一實驗單位とした。A は 1 立試薬壺の底を抜いたもので下部から針金製線香立てに 3 卷の線香を保持せしめて挿入し、之を支持する板との間隙から空氣を導入する。燻焼は線香の兩端から行ひ、出来るだけ自然の状態で燻焼する様に吸引用ポンプを調節した。B₁~B₆ は冷却管で下部には小丸底壺をゴム栓を以つて密着し、燻焼に依り生ずる水蒸氣を捕集して燻煙中の Pyrethrin の冷却を完全ならしめる。冷却管は氷と食鹽を以つて常に -10~-15° に保ち直列に連結して冷却効果が充分行はれる様にした。最後に蛇管式冷却管 C を連結して B₁~B₆ で捕集し得なかつた物質を凝固せしめる。1 卷(約 12 g) の線香を燻焼するのに 3 乃至 4 時間を要するが、一實驗單位には 15 時間以上を必要とした。之は線香が立ち消える場合、或は其の補充點火の爲めに餘分の時間を要したためである。斯くして燻焼壺から來る煙は 6 個の冷却管及び 1 個の蛇管に依つて冷却凝集せしめた。

第 1 圖



2. 冷却管 (B₁~B₆) に凝集した物質の處理

燻焼終了後は、燻焼壺及び 6 個の冷却管 B₁~B₆ に凝集した樹脂狀物質を金屬篋を以つて掻き落し乍ら 1% Na₂CO₃ 及 Äther で交互に洗滌溶解し、以下次の操作に依つて實驗を進めた。



尙上記非中性物質は何れも新しい Äther で 2 回宛洗滌し、此の Äther は夫々原 Äther 溶液に加へて次の處理に移つた。斯の如くして 7,468.87 g (612 卷) の蚊取線香の燻煙から中性物質 24.88 g (0.33 %), 1 % Na₂CO₃ 可溶物質 6.69 g (0.089 %), 1 % NaOH 可溶物質 4.83 g (0.065 %), 2 N. H₂SO₄ 可溶物質 1.69 g (0.023 %) を得た。各單位實驗毎に得た結果の數例を擧げると次の如くである。

第 1 表

試 (g)	料 卷數	中性物質 (g)	Na ₂ CO ₃ 可溶物質 (g)	NaOH 可溶物質 (g)	H ₂ SO ₄ 可溶物質 (g)
156.18	12	0.50	0.13	0.07	0.03
149.45	〃	0.51	0.14	0.08	0.04
146.46	〃	0.40	0.20	0.08	0.03
151.46	〃	0.46	0.14	0.11	0.04
144.72	〃	0.49	0.22	0.15	0.04
150.95	〃	0.47	0.17	0.14	0.03
148.34	〃	0.50	0.19	0.11	0.05
147.85	〃	0.33	0.11	0.08	0.02
150.21	〃	0.43	0.11	0.10	0.02
150.65	〃	0.50	0.11	0.06	0.03

3. 中性物質の處理

蚊取線香燻煙中に Pyrethrin が存在するとすれば、當然中性物質の檢索が必要である。長瀬誠氏⁽⁴⁾に依れば、中性物質中の最有効成分は Ester 狀を爲さずと斷定せられたが、余等は Pyrethrin の存在を信ずる故、先づ本物質を加水分解して菊酸類の存在を容量法⁽¹¹⁾に依つて定量的に檢索すると共に、他方直接中性物質を比色法⁽⁶⁻⁹⁾に従つて定量し、Pyrethrin 相當物質の有無を確めて見た。

各單位實驗毎に得た定量結果の數例を擧げて表記すると次の如くである。

第 2 表						
實驗 番號	試料 (g)	中性物質 (g)	Pyr.-I (%)	Pyr.-II (%)	Pyrethrins (%)	備考
1	101.35	0.44	0.011	0.013	0.024	容量法
2	101.69	0.50	0.013	0.016	0.029	〃
3	101.68	0.39	0.008	0.013	0.021	〃
4	101.83	0.50	0.010	0.014	0.024	〃
5	104.47	0.45	0.012	0.012	0.024	〃
6	104.62	0.40	0.010	0.014	0.024	〃
7	120.54	0.41	0.010	0.015	0.025	〃
8	120.05	0.36	0.012	0.016	0.028	〃
9	127.88	0.38	0.020	0.016	0.036	〃
10	123.42	0.48	0.013	0.014	0.027	〃
11	114.84	0.38	0.012	0.017	0.029	〃
12	121.52	0.35	0.014	0.015	0.029	〃
13	119.13	0.39	—	—	0.110	比色法
14	118.83	0.42	—	—	0.110	〃
15	117.91	0.29	—	—	0.090	〃
16	120.36	0.33	—	—	0.110	〃
17	121.93	0.25	—	—	0.083	〃

容量法で得た Pyrethrin は原料蚊取線香に對して平均 0.027 %，比色法で得たものは，平均 0.101 %で，比色法の値は容量法の値の 3~4 倍を示してゐる。而して使用した原料蚊取線香中の Pyrethrin 含量は 0.58 %であつたから，夫々 1/21 及び 1/5.7 弱に過ぎぬ。即ち蚊取線香の燻煙中にも Pyrethrin 相當物質が存在し，之等の一部は Ester 狀を爲す事が明かになつた。然も此の物質は Pyrethrin と類似の行動を爲し，加水分解後は水蒸氣蒸溜に依つて揮發性，不揮發性酸を分離し得るものであり，其の混合比率も菊酸類のそれと良く一致する。又容量法と比色法の差異は，比色法が著しく高い値を示すが，之は Ester 以外に燃焼に依つて生じた多量の還元性强きものが混在する爲に依るものであつて，燻煙中の Pyrethrin を定量的に證明するには容量法でなければ不正確である事も同時に明かになつた。

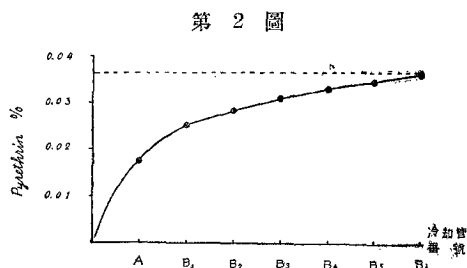
次に一實驗單位に於て，冷却管 (B₁~B₆) 中に凝集附着する Pyrethrin 量を各冷却管毎に知る爲に次の實驗を行つた。即ち燻燒終了後，各冷却管毎に Äther 可溶物中から中性物質量を求め，夫々を容量法に依つて Pyrethrin の分布を檢索した。其の結果大部分の Pyrethrin は B₁~B₂ に於て冷却凝集する事を知つたが，之を表記し其の分布曲線を示すと次の如くである。

尙之は 3 實驗單位の平均結果である。

第 3 表			
區 分	中性物質 (g)	Pyrethrin (容量法) (%)	收量 (%)
燻燒壘 (A)	0.17	0.0170	45.94
冷却管 (B ₁)	0.09	0.0083	24.33
〃 (B ₂)	0.03	0.0028	8.11
〃 (B ₃)	0.03	0.0028	8.11
〃 (B ₄)	0.03	0.0028	8.11
〃 (B ₅)	0.01	0.0009	2.70
〃 (B ₆)	0.01	0.0009	2.70
合 計	0.37	0.0355	100.00

第 2 圖は燻煙壘及び各冷却管に於て Pyrethrin が凝集する状態を曲線圖示したものである。即ち燻煙中の Pyrethrin は冷却に依つて容易に凝固するものであるから、蚊取線香を燻煙した場合 Pyrethrin が空氣中に浮遊する時間は短かく、従つて絶えず Pyrethrin を空氣中に放出

する蚊取線香の殺蟲法は獨特のものと言ふ事が出来る。



上記中性物質中に非エステル性の物質が少からず存在する事は既に長瀬誠氏⁽⁵⁾に依つて明かにせられたが、幾何が Pyrethrin であるかを知るために次の實驗を行つた。即ち前記實驗法に従つて集めた中性物質の適量を加水分解して容

量法に依つて Pyrethrin の定量を行つて見た。

第 4 表						
中性物質 (g)	Pyrethrin-I		Pyrethrin-II		Pyrethrins	
	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)
1.72	27.86	1.62	49.54	2.88	77.40	4.50
1.15	25.76	2.24	33.93	2.95	59.69	5.19
0.40	10.20	2.55	18.44	4.61	28.64	7.16
1.01	19.39	1.92	37.57	3.72	56.96	5.64
0.40	10.08	2.52	20.48	5.12	30.56	7.64
0.53	13.52	2.55	20.51	3.87	34.03	6.42
0.97	26.19	2.70	42.87	4.42	69.06	7.12
0.88	24.64	2.80	40.83	4.64	65.47	7.53
1.18	33.51	2.84	33.63	2.85	67.14	5.69
1.15	37.49	3.26	54.05	4.70	91.54	7.46
計 9.39	228.64	(平均) 2.50	351.85	(平均) 3.96	580.49	(平均) 6.46

第4表から知る様に中性物質中の Pyrethrin は少いものであつて、大部分は燃焼に依つて二次的に生成せられる物質である事を知つた。

以上の如く蚊取線香燻煙中に存在する Pyrethrin は蚊取線香中に含有せられる Pyrethrin に較べれば微量であつて之を定量的に知らんとする事は困難な事であるが、容量法に依れば可成り實際に近い値を與へる事を知つた。以下原料蚊取線香中の Pyrethrin 含量と容量法で知つた燻煙中の Pyrethrin を比較すると次の如くである。

第 5 表					
蚊取線香 品種	Pyrethrin (%)	燻 焼 量 (g)	Pyrethrin (g)	燻煙中 Pyrethrin (g)	收 量 (%)
A	0.58	736.18	4.269	0.251	5.88
B	0.72	1686.60	12.136	0.702	5.78
C	0.63	2363.35	14.889	0.839	5.63
總計	—	4786.13	31.394	1.792	(平均)5.76

即ち 4786.13 g の蚊取線香中の Pyrethrin 總量は 31.394 g であるが、之を燻焼する時は僅かに 5.76 % に當る 1.792 g が燻焼中に認められるに過ぎなかつた。

4. 第一及び第二菊酸の確認

蚊取線香燻煙から得た中性物質を加水分解すると、Pyrethrin-I 及び -II が夫々第一菊酸及び第二菊酸として定量せられる事は既述の通りであるが、更に之を確認するために容量法最後の階梯に於ける滴定廢液を貯藏し置き、之から次の様にして夫々の存在を確認し得た。

第一菊酸の分離確認：一 前述容量法の第一菊酸の滴定廢液（計算量 399 mg 含有）を 20 % 硫酸で酸性とし、食鹽飽和後、長型分液漏斗を用ひて石油エーテル（沸點 55~60°）で 2 回振盪抽出し、石油エーテル層を同一の水で順次洗滌し、全石油エーテル層を集めて脱水後、之を靜かに溜去して殘留する油狀物質を真空蒸溜し沸點（139° 14 mm, 浴溫 160~170°）の物質 0.27 g（理論收量の 67.66 %）を得た。帶黃色油狀で第一菊酸の沸點と全く一致した。

第一菊酸鹽化物：上記溜出液の半量を Chloroform 10 cc に溶解し、Thionylchlorid 0.36 g を加へて 6 時間靜置後、6 時間湯浴上に逆流加熱した。Chloroform を溜去後、沸點 85~87°（11 mm, 浴溫 110~120°）の酸鹽化物 0.14 g（理論收量の 93.7 %）を得た。

第一菊酸アニリッド：上記酸鹽化物 0.07 g を Äther に溶解し、新たに蒸溜した Anilin 0.10 g を加へると白色沈澱を多量析出する。濾液を精製し融點 100~101° の無色針狀結晶 0.08 g（理論收量の 99.0 %）を得た。純粹第一菊酸から同様に生成した酸アニリッド（融點 100~101°）と混融するも融點降下せず。

第一菊酸アミド：上記酸鹽化物の殘部を Äther に溶かし、氷冷し乍ら乾燥 NH_3 - 瓦斯を飽和すると直ちに沈澱を析出する。加熱して不溶の NH_4Cl を除き、Äther を溜去後、殘渣を稀 Methanol で再結すると融點 131° の無色針狀結晶 0.05 g (理論收量の 77.1%) を得た。純粹第一菊酸から同様にして生成した酸アミド(融點 131°)と混融するも融點降下せず。

以上の如く酸鹽化物から酸アニリッド或は酸アミドとして得たる物質は何れも第一菊酸から得たものと同一物質である事を知つた。余等は更に此の事實を證明する爲めに、曾つて Staudinger 及び Ruzicka 兩氏⁽⁷⁾が第一菊酸を Ozon 酸化して Caron 酸及び Aceton を得た事を想起し、前記 Kp_{14} : 139° の物質の殘部を使用して操作を進めた。

Caron 酸：試料を Chloroform 50 cc に溶解し、圓底壺 (100 cc) に移し O_3 化酸素を通過せしめた。此の間圓底壺は絶えず氷冷し、Chloroform 及び反應の結果生成する Aceton の逸散を阻止した。6 時間酸化後、Chloroform を溜去すれば反應壺中に無色磐狀結晶を残す。少量の Chloroform から再結し、融點 $209\sim 210^\circ$ の結晶 0.10 g (理論收量の 84.0%) を得た。同様の方法に依つて純粹第一菊酸から得た Caron 酸と同一融點を示し、混融するも融點降下せず。即ち兩物質は同一である事を知つた。

Aceton：先きに Chloroform と共に溜去した Aceton 溶液に 2,4-Dinitrophenylhydrazin 0.1 g を少量の濃硫酸に溶解し Methanol 少量に稀釋したものを加へ一夜放置後、小型分液漏斗中に移して水約 30 cc 宛 3 回振盪洗滌して游離硫酸を除去し、脱水後 Chloroform を溜去し、殘渣を Methanol から再結して融點 126° の結晶を得た。Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon と混融するも融點降下せず。

第一菊酸の過マンガン酸加里酸化：純粹第一菊酸 0.5 g を 2N KOH で中和して水溶液とし、湯煎上で加熱し乍ら、過マンガン酸加里 3.5 g を水 150 cc に溶解した溶液を Biuret から徐々に滴下した。約 12 時間を以つて全量を加へ終り、更に 12 時間湯煎上で加熱を續けた。放冷後 Braunstein を濾別し、硫酸々性の下に濾液を水蒸氣蒸溜して未反應の第一菊酸を除去した後、殘留液を食鹽飽和し 20 時間 Äther を以て連續抽出して Äther を溜去後、Chloroform から再結して融點 210° の結晶 0.23 g (理論收量の 52.3%) を得た。第一菊酸を Ozon 酸化して得た Caron 酸 (融點 210°) と混融して融點降下を示さず。即ち從來第一菊酸→Caron 酸の反應は Ozon 酸化に依つて行つてゐたが、過マンガン酸加里酸化に依つても行ひ得る事が明かになった。

第二菊酸の分離確認：——前述容量法の第二菊酸の滴定廢液 (計算量 533 mg 含有) を 10% HCl で酸性とし食鹽飽和後、長型分液漏斗に移し、Äther を以つて 4 回振盪抽出し、Äther 層

を同一の水で順次洗滌し、全 Äther 溶液を集めて脱水し、Äther を溜去して殘留する粗第二菊酸（結晶せず）を少量の Chloroform に溶解すれば濃茶褐色を呈す。強く骨炭脱色を行ひ Chloroform の大部分を溜去後、氷冷し乍ら一片の純第二菊酸の結晶を植ゑて -12° に3晝夜放置した處、結晶の生成を見た。濾別後 100° に乾燥して結晶 Chloroform を除去して融點 162° の結晶 0.12 g（理論收量の 22.5 %）を得た。少量のため再結を行はず純粹第二菊酸（融點 164° ）と混融した處、 163° を示した。即ち蚊取線香燻煙から得た第二菊酸相當物質は純粹第二菊酸と同一である事が明かになつた。

要 約

本研究は蚊取線香燻煙中に Pyrethrin の存在を確認する目的を以て行つたもので、蚊取線香燻煙を出来るだけ自然の狀態に近く發生せしめ、之を冷却管で捕捉し、中性物質を集めて實驗を行つた。

1. 中性物質を容量法で定量した處、Pyrethrin 類似の定量値を與へ、原料線香中の約 1/15 ~ 1/20 を示した。勿論この數値は實驗的に確認せられたものではあるが、實際に燻煙中に放出される Pyrethrin の總量は此の値より相當高いものであるに違ひない。

2. Pyrethrin-I と -II との割合も大略 1:1.2~1:1.4 位で原料中の割合と平行してゐる。一方比色法では容量法の數値の約 3~4 倍を示すが、之は時に還元力の強い物質が燻燒の結果生成せられるため、此の場合容量法の値が實際に近いものと言はねばならない。

3. 中性物質中に非エステル狀物質が多量存在する事は、既に長瀬誠氏に依つて明かにされたが容量法に依つて Pyrethrin を定量した結果、平均 Pyrethrin-I 2.50 %, Pyrethrin-II 3.96 % に過ぎなかつた。即ち中性物質中の大部分は燻燒の結果二次的に生成せられた物質である事を知つた。

4. 容量法廢液中から第一菊酸及び第二菊酸を分離し、之を純粹第一菊酸及び第二菊酸と比較したところ、それぞれが全く同一物質である事を知つた。即ち蚊取線香燻煙中には第一菊酸及び第二菊酸のエステルが存在する事を確認したが、此のエステルが從來の研究結果から推察しても Pyrethrin 以外の物質であるとは考へられない。

5. 以上の結果から蚊取線香の燻煙中の殺蟲成分の主體は矢張り Pyrethrin であつて、其の量は著しく少いが、同時に除蟲菊の燃焼に依つて生成される他の諸成分との協同作用の結果強い麻痺性及び殺蟲性を表はすものであると信ずる。

本研究は文部省科學研究費及び農林省委託研究費で行つたものであり、又實驗の一部は藤千代野、八山民子兩氏の助力に依るものであつて茲に感謝の意を表する次第である。

文 獻

- 1) Schlagdenhauffen u. Reeb: J. Pharm. Elsass-Lothringen, **17**, 123 (1890).
- 2) 藤谷功彦: 京都醫學雜誌, **5**, 219 (1909).
- 3) 山本 亮: 日化, **44**, 1070 (1923).
- 4) 長瀬 誠: 農化, **16**, 803 (1940); **17**, 6 (1941).
- 5) / : / **17**, 495 (1941).
- 6) Gnadinger, C. B. and Corl, C. S.: J. Am. Chem. Soc., **51**, 3045 (1929).
- 7) Staudinger, H. u. Ruzicka, L.: Helv. **7**, 206 (1924).
- 8) Baeyer, A.: B. **29**, 2797 (1896).
- 9) 武居三吉, 今木喬: 農業及園藝, **7**, 1027 (1932).
- 10) / , 大野稔, 中島行吉: 農化, **16**, 389 (1940).
- 11) / , 若園潔: 農化, **16**, 399 (1940).
- 12) / , / , 平岡敬造: 農化, **17**, 419 (1941); 化研講演集, 第 12 輯, 107 (1941).